

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 833 352 A1

(12)

# EUROPEAN PATENT APPLICATION

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

01.04.1998 Bulletin 1998/14

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01G 9/028

(21) Application number: 97908561.0

(86) International application number:  
PCT/JP97/01114

(22) Date of filing: 31.03.1997

(87) International publication number:  
WO 97/41577 (06.11.1997 Gazette 1997/47)

(84) Designated Contracting States:  
DE GB NL

(30) Priority: 26.04.1996 JP 131374/96  
24.05.1996 JP 153013/96

(71) Applicant:  
NIPPON CHEMI-CON CORPORATION  
Tokyo 198 (JP)

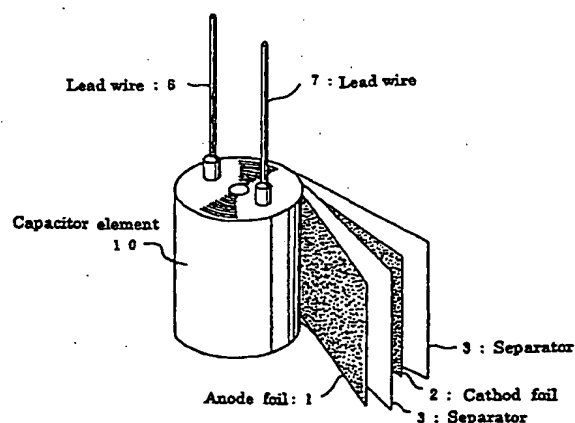
(72) Inventors:  
• HATANAKA, Kazuhiro  
Ome-shi, Tokyo 198 (JP)  
• KANEKO, Atsuko  
Ome-shi, Tokyo 198 (JP)

(74) Representative:  
Casalonga, Axel et al  
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE  
Morassstrasse 8  
80469 München (DE)

## (54) SOLID ELECTROLYTE CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57) A solid electrolyte layer of dense and uniform conductive polymer is formed with a capacitor element of the wound type in order to provide a solid electrolytic capacitor of improved electric characteristics and large capacity and a process for manufacturing the same. The capacitor element (10) in which an anode foil (1) and a cathode foil (2) are wound by means of a separator (3) is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent so that the solution mixture is penetrated into the inside of the capacitor element (10) for the gentle polymerization reaction of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent during and after the impregnation in order to produce polyethylenedioxythiophene for forming a solid electrolyte layer within the capacitor element. Further, a solid electrolytic capacitor in which an electrolytic layer is sufficiently achieved with a low impedance is obtainable. 3,4-ethylenedioxythiophene is polymerized by an oxidizing agent in a solution of one or more alcohols which is selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol and dihydric alcohol derivatives. Accordingly, the reaction is rapidly enhanced maintaining an improved condition in the polymerizing reaction, and the electrolyte layer having a high degree of polymerization, improved conductivity and adhesive properties to the oxide dielectric layer is formed.

FIG. 1



EP 0 833 352 A1

## Description

## [Technical field]

5 The present invention relates to a solid electrolytic capacitor and a process for manufacturing the same and particularly to a solid electrolytic capacitor which employs conductive polymers as an electrolyte and to a solid electrolytic capacitor of-improved impedance characteristics.

## [Prior Art]

10 An electrolytic capacitor is comprised of an anode of valve action metals such as tantalum, aluminum and the like having fine pores or etching pits, and formed thereon with an oxide coating layer as a dielectric body from which electrodes are drawn.

15 The drawing of the electrode from the oxide coating layer takes place by a conductive electrolyte layer. Consequently, in the electrolytic capacitor, the electrolyte layer bears a true cathode. For example, in the aluminum electrolytic capacitor, a liquid electrolyte is used as a true electrode, and a cathode merely provides an electrical connection between a liquid electrolyte and an external terminal.

20 The electrolyte layer which functionatss as a true electrode requires adhesive properties, denseness, uniformity and the like with the oxide coating layer. In particular, adhesive properties at the inside of fine pores or etching pit of the anode greatly affect to electrical properties and hitherto a number of electrolyte layers have been proposed.

In the solid electrolytic capacitor, a solid conductive electrolyte is used in place of a liquid electrolyte which lacks in impedance characteristics at a high-frequency region on account of ionic conduction as known by manganese dioxide and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) complex.

25 The solid electrolyte layer of manganese dioxide is formed by dipping an anode element of sintered body of tantalum into an aqueous solution of manganese nitrate for subsequent thermal decomposition at approximately 300°C - 400°C.

30 In the capacitor employing the solid electrolyte layer thus formed, the oxide coating layer is likely subjected to breakage on the thermal decomposition of manganese nitrate with a possible increment of the leakage current and further a satisfactory impedance characteristics could not be obtained because of a high specific resistance of the manganese dioxide per se.

Moreover, the lead wire damaged by a thermal treatment needed an alternate external terminal for connection as an additional step.

35 A solid electrolytic capacitor with use of TCNQ complex is disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 58-191414, wherein TCNQ complex is objected to the thermal melting with subsequent dipping into and coating with an anode to form a solid electrolyte layer. TCNQ complex has a high electrical conductivity with improved results in frequency and thermal characteristics.

40 TCNQ complex soon after molten tends, however, to transform into an insulator with difficulty in the temperature control during the manufacturing process of the capacitor and since TCNQ complex per se lacks in heat resistance a remarkable variation in the characteristics is caused by a soldering heat when TCNQ is mounted on a printing base.

In order to solve the matters to be caused by those manganese dioxide or TCNQ complex, it has been tried to use such conductive polymers as polypyrrole for a solid electrolyte layer.

45 The conductive polymers which are represented by a polypyrrole are mainly formed by a chemical oxidative polymerization process or a chemical polymerization or an electrolytic oxidative polymerization process or an electrolytic polymerization, but with a difficulty in forming a film with high strength and denseness.

50 On the other hand, the electrolytic oxidative polymerization process needs an application of a voltage to an object for forming a film with a difficulty in application it to an anode for the electrolytic capacitor formed on its surface with an oxide coating layer of an insulator. Thus, there is proposed a process of coating the oxide coating layer previously with a conductive prime coating layer of for example conductive polymer film which is chemically polymerized with an oxidizing agent to form a conductive polymer film coating layer on the oxide coating layer and subsequently subjecting to an electrolytic polymerization with the prime coating layer as an electrode in order to form an electrolyte layer as disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 63-173313 and the Japanese Laid-Open Patent Publication 63-158829 where a manganese dioxide is used to form a prime coating layer.

55 Such conventional process, however, needs a tedious production step for previously forming a prime coating layer with an extreme difficulty in continuous production of a conductive polymer film with homogeneous thickness over a wide range and also because of growing of a solid electrolyte layer from the vicinity of an external electrode for polymerization arranged on a coating surface of the anode in accordance with the electrolytic polymerization.

Thus, it has been tried to wind foil anode and cathode with a separator to form a so-called wound type capacitor element which is then dipped in a monomer solution of pyrrole and the like and an oxidizing agent to form an electrolyte

layer of a conductive polymer film prepared merely by means of a chemical polymerization.

The wound type capacitor element has been known by an aluminum electrolytic capacitor, but it has been desired to avoid any tediousness of an electrolytic polymerization by retention of the conductive polymer layer with the separator and to more increase a capacity by the foil electrode with an enlarged surface area.

In addition, an employment of the wound type capacitor element is desired to hold opposite electrodes and a separator at a constant clamping pressure for contribution to adhesive properties of opposite electrodes and the electrolyte layer.

It has been, however, appreciated that the capacitor element when impregnated with a solution mixture of a monomer solution with an oxidizing agent is not formed through an inside thereof with a solid electrolyte layer so that a desired electrical characteristics is not obtainable.

When the capacity element was impregnated with a monomer solution and an oxidizing agent separately or a polymerization temperature of the solution at the reaction was went down, however, a certain improved electrical characteristics could be obtained although there remained a problem of an insufficient heat-resistance.

This defect is considered to cause because of growth of the solid electrolyte layer in the vicinity of the terminal surface of the capacitor element which interferences the subsequent osmosis of the solution to disturb a sufficient osmosis of the solution through the inside of the capacitor element so that the solid electrolyte layer of dense and uniform characteristics could not be formed.

Moreover, since the chemical polymerization takes place at a low temperature, a strict temperature control is required with a complexed manufacturing mechanism and an increased cost.

On the other hand, the researches of the conductive polymers of various kinds have revealed a polyethylenedioxythiophene (PEDT) which has a gentle reaction rate but excellent adhesive properties with the oxide coating layer of the anode as disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 2-15611.

Recently, the digitalization of the electronic apparatus with the high-frequency requires the capacitor to minimize but with a large capacity and a low impedance at the high frequency region.

To meet the aforementioned requirements, a solid electrolytic capacitor applying a manganese dioxide as an electrolyte has hitherto been used. This electrolyte of manganese dioxide of the solid electrolytic capacitor is, however, formed of thermal decomposition of manganese nitrate, although so formed manganese dioxide results in a high electrical conductivity and the solid electrolytic capacitor with the manganese dioxide of this type is no longer tolerated to an impedance characteristics to be required in the latest high frequency region.

To meet the requirements, use has been made of an organic semiconductor having a high electric conductivity as a solid electrolyte.

For example, a solid electrolytic capacitor applying TCNQ complex for the solid electrolyte is disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 58-17609, and a solid electrolyte capacitor applying a polypyrrole for the solid electrolyte is disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 60-37114. However, either inferior heat-resistance of TCNQ complex or inferior voltage resistance of polypyrrole results in drawbacks of the electrolytic capacitor.

Accordingly, as disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publications 2-15611 and 3-114213, a solid electrolytic capacitor of polythiophen which has excellent impedance characteristics, improved heat-resistance and voltage resistance as a solid electrolyte has been developed.

It has been revealed, however, that the solid electrolytic capacitor produced with polythiophen tends to release the electrolytic layer with inferior  $\tan \delta$  and ESR characteristics.

The present invention aims to polyethylenedioxythiophene which has a gentle polymerization reaction rate and to form a solid electrolyte layer of dense and uniform conductive polymer with capacitor element of the wound type in order to provide a solid electrolytic capacitor of improved electric characteristics with large capacity and a process for manufacturing the same.

The present invention further aims to an influence of a solvent on the polymerization reaction by observing a phenomenon of an advancement of the polymerization reaction of thiophene with evaporation and fluidization of the solvent and to provide a solid electrolytic capacitor of low impedance and excellent  $\tan \delta$  and ESR where an electrolyte layer which is formed in improved and tight adhesion to an oxide coating layer is provided.

#### [Disclosure of the Invention]

In the solid electrolytic capacitor according to the present invention, a capacitor element in which anode and cathode foils are wound with a separator of glass paper is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent, and the solution mixture penetrated into the separator is subject to the polymerization reaction to produce a polyethylenedioxythiophene for forming an electrolytic layer to be held by the separator.

Further, iron *p*-toluenesulfonate dissolved in ethylene glycol is used as an oxidizing agent.

Further, in the electrolytic capacitor according to the present invention, a glass paper may be replaced by a separator of a blend of the glass paper with a paper preferably of less than 80 %.

To produce an electrolytic capacitor according to the invention, a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent is penetrated into a capacitor element in which anode and cathode foils are wound with a separator of a glass paper or a blend of a glass paper with a paper and the solution mixture penetrated into the separator is subjected to a polymerization reaction to produce a polyethylenedioxythiophene.

Further, a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidising agent after impregnated into a capacitor element in which anode and cathode foils are wound by a separator of a glass paper or a blend of glass paper with paper is left for 15-2 hours at 25-100°C, preferably for 4 hours at 50°C and the same operations are repeated for a several times to produce polyethylenedioxythiophene.

Moreover, a blend ratio of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent is preferably in the range of 1:3 to 1:15.

Thus, according to the present invention, the capacitor element in which anode and cathode foils are wound by a separator of glass paper or a blend of a glass paper and a paper is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent so that the solution mixture is penetrated into the inside of the capacitor element for the gentle polymerization reaction of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent during and after the impregnation in order to produce polyethylenedioxythiophene for forming a solid electrolyte layer within the capacitor element and the solid electrolyte layer is suspended by the separator from its initial production.

Further, in the solid electrolytic capacitor according to the present invention a dielectric layer of valve action metal oxide and an electrolyte layer of conductive polymer are successively formed on the surface of the valve action metal, wherein said electrolyte layer of conductive polymer is polyethylenedioxythiophene which is formed by means of polymerization reaction of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent in one or more solvent(s) selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol and dihydric alcohol derivatives.

Furthermore, a process according to the present invention comprise a step of forming a dielectric layer of a valve action metal oxide on a surface of the valve action metal, a step of adhering of a solution containing 3,4-ethylenedioxythiophene, one or more solvent which is selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol and dihydric alcohol derivatives and an oxidizing agent to a dielectric layer of oxide, and a step of beating for facilitating a polymerization reaction for production and adhesion of polyethylenedioxythiophene as an electrolyte layer on the dielectric layer of oxide.

Solvents behave stably in the polymerization reaction and are maintained in good condition during the reaction for performing a quick reaction to produce an electrolytic layer having a high polymerization degree, improved electrical conductivity and adhesive property to the dielectric layer of oxide so that a solid electrolytic capacitor in which an electrolytic layer is sufficiently adhered to an oxide coating layer with an excellent  $\tan \delta$  and ESR and a low impedance is obtainable.

#### [Brief Explanation of the Drawings]

Fig. 1 shows an exploded perspective view of a capacitor element according to the present invention.

Fig. 2 shows a partially enlarged view of an anode foil used in the present invention.

Fig. 3 shows a schematic sectional view of construction of the solid electrolytic capacitor according to the invention.

#### [Best Mode for Work of the Invention]

An embodiment according to the present invention shall be explained below with reference to the drawings.

The Fig. 1 shows a solid electrolytic capacitor according to the present invention, wherein an anode foil (1) of a valve action metal such as aluminum with an oxide coating layer formed on the surface of the metal and a cathode foil (2) are wound by a separator (3) of a glass paper or a blend of a glass paper and a paper to provide a capacitor element. The capacitor element is then impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidising agent, and the solution mixture which is penetrated into the separator (3) is subjected to a polymerization reaction to produce a polyethylenedioxythiophene for forming a solid electrolytic layer (5) which is suspended by the separator (3).

The anode foil (1) is made of a valve action metal such as aluminum and the surface thereof is roughened by an electrochemical etching treatment in an aqueous chloride solution to provide a number of etching pits (8) as shown in Fig. 2. Further the anode foil (1) on its surface is formed with an oxide coating layer (4) of dielectric body by applying a voltage in an aqueous solution such as ammonium borate and the like.

The cathode foil (2) is made of aluminums like the anode foil (1) and the surface thereof is treated by only etching.

The anode foil (1) and the cathode foil (2) are connected with lead wires (6) and (7) by the known means such as stitch, ultrasonic welding and the like, for external connections with respective electrodes. The lead wires (6) and (7) are made of aluminum and the like and provide external electric connections with connections of the anode foil (1) and the cathode foil (2) and are derived from the terminal surface of the wound capacitor element (10).

The separator (3) consist of a glass paper or a blend of a glass paper and a paper such as manila paper, kraft paper and the like with the blending ratio by weight per unit area of less than 80 % when the blended separator is used. Moreover, although the separator (3) may have any thickness, a thickness of 80-200  $\mu$  m is preferable to control a diameter

size of the capacitor element (10) which is increased when a thicker separator is used. Moreover, reasons of the separator (3) of a glass paper or a blend of a glass paper and a paper are used to suppress an oxidizing reaction of an oxidizing agent in the solution mixture which is impregnated in the capacitor element (10) with the separator (3) for maintenance of the oxidizing ability of the oxidizing agent and improvement in permeability of the solution mixture.

The capacitor element (10) is formed by winding the anode foil (1) and the cathode foil (2) to interpose the separator (3) therebetween. The opposite electrode foils (1) and (2) may have any size according to the specification of the solid electrolytic capacitor to be produced, and the separator (3) may also have a width size as slightly larger than the sizes of opposite electrode foils (1) and (2).

3,4-ethylenedioxythiophene may be obtained by a known process such as disclosed in the Japanese Laid-Open Patent Publication 2-15611. Further, the oxidizing agent is iron *p*-toluenesulfonate dissolved in ethylene glycol. A proportion of ethylene glycol to iron *p*-toluenesulfonate in the oxidizing agent may be arbitrary, but the proportion used in the present invention is 1:1. A blending ratio of the oxidizing agent to 3,4-ethylenedioxythiophene is preferably in the range of 1:3 to 1:15.

A process for impregnating a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent into the capacitor element (10) may be of a known means such as vacuum impregnation method, pressure impregnation method and the like.

A process for preparing a solid electrolytic capacitor according to the present invention and a solid electrolytic capacitor thus obtained shall further be described in the following examples.

#### [Example 1]

The anode foil (1) and the cathode foil (2) consist of valve action metals such as aluminum, tantalum and their surface areas are enlarged by the previous etching treatments. The anode foil (1) is further applied by a forming treatment to provide an oxide coating layer (4) of aluminum oxide.

The anode foil (1) and the cathode foil (2) are wound with a separator (3) of glass paper having a thickness of 80-200  $\mu$ m to obtain a capacitor element (10).

In this example, the capacitor element (10) employed a diameter size of 4  $\phi$  and a longitudinal size of 7mm. Further, the anode foil (1) and the cathode foil (2) of the capacitor element (10) have respectively electrical connections with lead wires (6), (7) protruding from the terminal surface of the capacitor element (10).

The capacitor element (10) thus constructed is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent. As the oxidizing agent, iron *p*-toluenesulfonate dissolved in ethylene glycol is used, a blending ratio of 3,4-ethylenedioxythiophene to the oxidizing agent is preferably in the range of 1:3 to 1:15.

The impregnation is carried out by dipping the capacitor element (10) into an impregnation bath for storing a constant amount of the solution mixture with the necessary pressure reduction.

The capacitor element (10) impregnated with the solution mixture is then picked up from the impregnation bath and is then allowed to stand for 15-2 hours at the polymerization temperature of 25-100°C to produce a polyethylenedioxythiophene or a solid electrolyte layer (5) by the polymerization reaction.

Ranges of the polymerizing temperature and standing time may be arbitrarily varied in accordance with parameter of the capacitor element (10) to be produced within the aforementioned ranges, although when the polymerizing temperature is elevated, an electrostatic capacity,  $\tan \delta$  and impedance characteristics among the electric characteristics of the solid electrolytic capacitor are likely enhanced, but the leakage current characteristics tends to come down. The standing time may suitably be selected from approximately 15 hours at the polymerization temperature of 25 °C, about 4 hours at 50 °C, for 2 hours at 100 °C and most suitably 4 hours at 50 °C to meet with the coating result and duration of the solid electrolyte layer (5).

The capacitor element is then washed with water, organic solvents and the like for a period of approximately 120 min., followed by dryness at 100-180°C for a period of 30 min., and then subjected to an aging process by applying approximately 40-60% of the voltage based on the voltage resistance of the anode foil (1) at an ambient temperature to complete a production of the solid electrolyte layer (5).

The process of production of the solid electrolyte layer (5) may be repeated by plural times on demands.

The capacitor element (10) in which the separator (3) is interposed between the anode foil (1) and the cathode foil (2) to form the solid electrolyte layer (5) is coated on its outer periphery with an armored resin, for example, to provide a solid electrolytic capacitor.

#### [Example 2]

The capacitor element (10) which is produced in accordance with the Example 1 employed a separator (3) of a blend of a glass paper and a paper. The paper may be selected from a manila paper, a kraft paper and the like, but a manila paper has been used in the Example. The blending ratio by weight per unit area is less than 80 % paper with the

thickness of 80-200  $\mu$  m.

The solid electrolytic capacitor according to Example 1 is compared with the conventional solid electrolytic capacitor to define the electrical characteristics.

As comparison examples, the capacitor elements of the same construction as Example 1 have been employed, and in Comparison Example 1 the capacitor element is impregnated with a monomer solution of pyrrole and oxidizing agent at an ambient temperature to form a solid electrolyte layer and in Comparison Example 2 the capacitor element is impregnated with a monomer solution of pyrrole and oxidizing agent at a low temperature such as approximately -10°C to form a solid electrolyte layer.

Each ten samples have been prepared and the respective initial characteristics in average have been measured to show the results of the following Table 1.

Table 1

	Electrostatic capacity 120Hz ( $\mu$ F)	$\tan \delta$ 120Hz (%)	ESR 100KHz (m $\Omega$ )	Leakage current 10V ( $\mu$ A)	Voltage resistance (B.D.V)
Com.Ex.1	7.5	11.3	180	83.0	10.0
Com.Ex.2	10.5	2.5	50	0.5	18.0
Ex.1	10.0	2.3	50	0.1	30.0

As shown in the results, the solid electrolytic capacitor according to Example 1 shows an equivalent electrostatic capacity and  $\tan \delta$  and an improved voltage resistance so compared with Comparison Example 2 in which polypyrrole is formed at a low temperature.

The solid electrolytic capacitor according to the aforementioned Example 2 is compared with the solid electrolytic capacitors with the solid electrolyte layer of polyethylenedioxythiophene prepared by the same process as Example 2, in which a manila paper has been used as a separator (Comparison Example 3), and a carbon paper which is formed by carbonization of manila paper at approximately 350-400°C (Comparison Example 4) has used.

Each ten samples have been prepared in the same manner and the respective initial characteristics in average have measured to show the results in the following Table 2.

Table 2

	Electrostatic capacity 120Hz ( $\mu$ F)	$\tan \delta$ 120Hz (%)	ESR 100KHz (m $\Omega$ )	Leakage current 10V ( $\mu$ A)
Com.Ex.3	9.3	2.5	550	5.5
Com.Ex.4	10.0	6.3	1050	10.3
Ex.2	10.0	2.3	50	0.1

As seen from the results, in the Comparison Example 3 employing the conventional manila paper, an oxidative reaction with an oxidizing agent in the solution mixture impregnated in the capacitor element is developed with reduction of an oxidizing ability of the oxidizing agent and consequent poor adhesion of the anode foil to the oxide coating layer so that desired characteristics for the electrostatic capacity or impedance characteristics could not be obtained. Moreover, when a carbonized separator is employed, the leakage current characteristics is significantly reduced other than the impedance characteristics.

An electrolytic capacitor according to the present invention is obtained as shown in FIG. 3, in such a way that the valve action metal (1) on its surface is formed with the oxide dielectric layer (2) of the valve action metal (1) on which a solution of 3,4-ethylenedioxy-thiophene and a solvent of dihydric alcohol or trihydric alcohol and oxidizing agent are deposited for subsequent heating for facilitating the polymerization to provide the electrolyte layer (3) of poly-ethylene-dioxy-thiophene.

The valve action metal (1) may include, for example, aluminum, tantalum, niobium, titanium and their alloys.

The oxide dielectric layer (2) may be provided by the known process. For example, when a sintered body of tantalum powder is employed, a sintered body of tantalum is allowed to an anodic oxidation in an aqueous solution of phosphoric acid to provide the oxide dielectric layer (2) of tantalum oxide on the surface of the porous sintered body. Alternatively, when aluminum foil is employed, the surface of the aluminum foil is allowed to an electrochemical etching

for subsequent forming in an aqueous solution of boric acid and the like and the oxide dielectric layer (2) of aluminum is formed on the surface of aluminum foil of the valve action metal.

The capacitor may include such modes as a wound type, a sintered type, a laminated type and the like, for example, a wound type aluminum electrolytic capacitor, a sintered type tantalum electrolytic capacitor, a laminated type aluminum electrolytic capacitor for applications.

A dihydric alcohol for the solvent to be used in the present invention may be of ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexylene glycol, hexanediol, heptanediol, octanediol, nonanediol, decanediol, pinacol, hydrobenzoin, benzpinacol, cyclopentanediol, cyclohexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol and the like. Further, trihydric alcohol may be of glycerin, hexanetriol.

In particular, ethylene glycol, propylene glycol and hexylene glycol are preferable.

Furthermore, derivatives of dihydric alcohol may be of dihydric alcohol ethers, esters of dihydric alcohol and esters of dihydric alcohol ethers.

Dihydric alcohol ethers may be of ethylene glycol monomethylether, ethylene glycol monoethylether, ethylene glycol monobutylether, diethylene glycol monomethylether, diethylene glycol monoethylether, diethylene glycol dimethylether, diethylene glycol monoethylether, propylene glycol monobutylether, dipropylene glycol monomethylether, dipropylene glycol monoethylether and the like. Esters of dihydric alcohol may be of ethylene glycol monoacetate, ethylene glycol diacetate and the like. Esters of dihydric alcohol ethers may be of ethylene glycol monomethylether acetate, ethylene glycol monoethylether acetate, diethylene glycol monoethylether acetate and the like.

In particular, ethylene glycol monomethylether and ethylene glycol monoethylether are preferable.

Moreover, the solvents may include a solvent mixture containing at least two of solvents selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol, dihydric alcohol ethers, esters of dihydric alcohol, esters of dihydric alcohol ethers and other derivatives of dihydric alcohol, or mixture solvent containing at least two of solvents selected from, for example, dihydric alcohol.

As oxidizing agent, for example, ferric chloride, ferric perchloride, and ferric iron of inorganic acid having organic groups such as iron *p*-toluenesulfonate or iron dodecylbenzenesulfonate, further, hydrogen peroxide, potassium bichromate, alkaline metal persulfate, ammonium persulfate, alkaline metal perborate, potassium permanganate, periodic acid, iodic acid, copper tetrafluoroborate and the like may be employed.

In particular, iron *p*-toluenesulfonate and iron dodecylbenzenesulfonate are preferable.

In the solid electrolytic capacitor produced by the process according to the present invention, a solvent of 3,4-ethylenedioxy-thiophene, dihydric alcohol, trihydric alcohol or derivatives of dihydric alcohol and a solution of an oxidizing agent are deposited onto the capacitor element for heating and polymerizing 3,4-ethylenedioxy-thiophene as monomer in the solution to obtain a poly-ethylenedioxy-thiophene which is a polymer of 3,4-ethylenedioxy-thiophene for forming the electrolyte layer (3).

When dihydric alcohol, trihydric alcohol or derivatives of dihydric alcohol is used as a solvent, the reaction is rapidly enhanced by holding the polymerizing reaction in improved condition and the electrolyte layer (3) having a high polymerization degree and conductivity as well as adhesive properties to the oxide dielectric layer (2) is formed to obtain an electrolytic capacitor of improved  $\tan \delta$  and ESR.

Particularly, the electrolyte layer (3) formed on the outer periphery of the sintered type tantalum electrolytic capacitor has improved adhesive properties to the tantalum sintered body with improved film formation properties. Namely, a solution of monomer, oxidizing agent and solvent is sufficiently penetrated into the porous portion of the sintered body of tantalum electrolytic capacitor for deposition onto the oxide dielectric layer (2), thereby to maintain the good reaction condition during heating and polymerization for performing a rapid polymerization reaction with an improved formation of the electrolyte layer (3).

#### [Example 3]

Tantalum powder is subjected to a pressure molding to plant a tantalum lead and then the anode body of 1.9mm × 2.4mm is applied by the formation voltage of 61V in an aqueous solution of phosphoric acid for the anodic oxidation to form an oxide coating layer of tantalum. Subsequently, 8g of 3,4-ethylenedioxy-thiophene, 22g of iron *p*-toluenesulfonate and 22g of ethylene glycol are mixed at a room temperature and dipped in the solution to deposit the solution on the oxide coating layer, followed by heating at 80 °C for 30min. to promote the polymerizing reaction, for formation of poly-ethylenedioxy-thiophene on the oxide coating layer. Subsequently, carbon layer and silver paste layer are formed in series by the known manner to provide a cathode conductive layer. The silver paste layer after formed is anchored with an anode lead wire by means of the conductive paste. Wrapping of epoxy resin is then formed by means of the transfer mold of epoxy resin to produce a tantalum electrolytic capacitor.

## [Example 4]

A sintered type tantalum electrolytic capacitor was produced in the same process as the forgoing Example but employing ethylene glycol monomethylether in place of ethylene glycol.

## [Comparison Example 5]

A sintered type tantalum electrolytic capacitor was produced in the same process as the forgoing Example but employing butanol in place of ethylene glycol.

Characteristics of the solid electrolytic capacitors produced in Examples 3-4 and Comparison Example 5 are shown in Table 3.

Table 3

	Electrostatic capacity ( $\mu$ F) (120Hz)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR ( $\Omega$ ) (100KHz)
Ex.3	1.17	0.011	0.395
Ex.4	1.08	0.013	0.356
Com.Ex.5	1.13	0.015	1.015

After the electrical etching treatment of the surface of aluminum foil, a formation voltage of 58V was applied in an aqueous solution of boric acid to form an oxide coating layer on the surface of aluminum etching foil to obtain an aluminum formation foil. The aluminum formation foil as an anode and the etching treated foil as a cathode were wound by the separator to produce an electrolytic capacitor element. Subsequently, 8g of 3,4-ethylenedioxy-thiophene, 22g of iron *p*-toluenesulfonate and 22g of ethylene glycol were mixed at a room temperature and the electrolytic capacitor element was dipped in the solution for deposition of the solution onto the separator, followed by heating at 80 °C for 30min, to promote the polymerizing reaction for formation of poly-ethylenedioxy-thiophene on the oxide coating layer. Subsequently, wrapping of epoxy resin is provided by means of the transfer molding of epoxy resin to produce, a wound type aluminum electrolytic capacitor.

## [Comparison Example 6]

A wound type aluminum electrolytic capacitor is produced by the same process as the aforementioned Example but employing butanol in place of ethylene glycol.

Characteristics of the solid electrolytic capacitors produced in Example 5 and Comparison Example 6 are shown in Table 4.

Table 4

	Electrostatic capacity ( $\mu$ F) (120Hz)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR ( $\Omega$ ) (100KHz)
Ex.5	10.8	0.011	0.025
Ex.6	10.4	0.025	0.171

As shown in Table 3 and Table 4, when ethylene glycol or ethylene glycol monomethylether is employed as a solvent for 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent upon polymerization,  $\tan \delta$  and ESR are lower than the case of employing butanol, either in the sintered type tantalum electrolytic capacitor or in the wind rolling aluminum electrolytic capacitor and a solid electrolytic capacitor having a low impedance could be obtained. Moreover, in the sintered type tantalum electrolytic capacitor, an electrolyte layer formed on the exterior of the tantalum sintered body is closely adhered to the tantalum sintered body with improved film formation properties to obtain an improved electrolyte layer according to the present invention.



[Possibility of industrially applicable]

In the present invention the capacitor element of wound anode foil and cathode foil with a separator is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent for penetration into inside of the capacitor element.

Further, by a gentle polymerizing reaction of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent during or after penetration, polyethylenedioxythiophene or a solid electrolyte layer is formed inside of the capacitor element and the solid electrolyte layer is suspended by the separator from its producing process.

Therefore, elaborated and homogeneous solid electrolyte layer could be formed even inside of the capacitor element to enhance electric characteristics of the solid electrolytic capacitor and particularly for the voltage resistance, the improvement is remarkable together with the characteristics of polyethylenedioxythiophene per se as compared with the conventional solid electrolytic capacitors employing the conductive polymer for the solid electrolyte layer.

Moreover, for the capacitor element an anode foil and a cathode foil are wound by means of a separator under the constant clamping pressure and thus the anode foil, the cathode foil and the separator are adhered together under the constant pressure and the solid electrolyte layer suspended by the separator is also adhered to the anode foil under the constant pressure. Accordingly, adhesive properties of the oxide coating layer to the solid electrolyte layer on the anode foil are improved to obtain desired electric characteristics.

Furthermore, when a separator of a glass paper or a blend of glass paper and paper is used, a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent is conveniently penetrated into the capacitor element and polyethylenedioxythiophene is formed inside of the capacitor element to improve characteristics of the product.

In a process for producing polyethylenedioxythiophene according to the invention, since thermal treatment at a high temperature is not operated as done in the conventional manganese dioxide or TCNQ complex, breakage of the oxide coating layer is depressed to enhance reliability of products without any injury of the lead wire by the thermal treatment for the direct use as an external connector.

Further, according to the present invention, dihydric alcohol, trihydric alcohol and derivatives of dihydric alcohol are used as solvent so that the rapid reaction is secured with improved polymerization to provide the electrolyte layer of high polymerization degree and conductivity and good adhesive properties to the oxide dielectric layer for obtaining a solid electrolytic capacitor of improved  $\tan \delta$  and ESR and low impedance may be obtained since the formed electrolyte layer of poly-ethylenedioxythiophene is satisfactorily adhered to the oxide coating layer.

Furthermore, since solvents have relatively high boiling point, the polymerizing reaction state may be maintained at a high temperature for the rapid polymerization reaction with reduction of the polymerization time.

#### Claims

1. A solid electrolytic capacitor comprising a capacitor element of wound anode and cathode foils with a separator of a glass paper which is impregnated with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent and the solution mixture penetrated into the separator is then subjected to the polymerization reaction to form polyethylenedioxythiophene for providing an electrolyte layer which is suspended by the separator.
2. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 1, wherein the oxidizing agent is iron *p*-toluenesulfonate dissolved in ethylene glycol.
3. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 1, wherein the electrolyte layer is suspended by a separator of a blend of glass paper and paper in place of the glass paper.
4. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 3, wherein the blending ratio of paper for the separator is less than 80 %.
5. A process for production of a solid electrolytic capacitor which process comprises impregnating a capacitor element of wound anode and cathode foils with a separator of glass paper with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent, and performing the polymerization reaction in the solution mixture penetrated into the separator to produce a polyethylenedioxythiophene.
6. A process for production of a solid electrolytic capacitor which comprises impregnating a capacitor element of wound anode and cathode foils with a separator of glass paper with a solution mixture of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent and standing the resultant at 25-100°C for 15-2 hours with desired repeats.
7. A process as claimed in claim 6, which comprises impregnating a capacitor element with a solution mixture of 3,4-

ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent and standing the resultant at 50°C for 4 hours.

8. A process as claimed in claims 5-7, wherein the blending ratio of 3,4-ethylenedioxythiophene and an oxidizing agent is 1:3 to 1:15.
9. A process as claimed in claims 5-8, wherein the oxidizing agent is iron *p*-toluenesulfonate dissolved in ethylene glycol.
10. A process as claimed in claims 5 or 6, wherein a separator of the blend of glass paper and paper is used in place of the glass paper.
11. A process as claimed in claim 10, wherein the blending ratio of paper for the separator is less than 80 %.
12. A solid electrolytic capacitor in which the valve action metal on its surface is successively provided with a dielectric layer of the valve action metal oxide and an electrolyte layer of conductive polymer and the electrolyte layer is polyethylenedioxythiophene produced by polymerization reaction of 3,4-ethylenedioxythiophene with an oxidizing agent in one or more solvent(s) selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol and derivatives of dihydric alcohol.
13. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 12, wherein the derivatives of dihydric alcohol is dihydric alcohol ethers, esters of dihydric alcohol or esters of dihydric alcohol ethers.
14. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 12, wherein the dihydric alcohol is ethylene glycol, propylene glycol or hexylene glycol.
15. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 13, wherein the dihydric alcohol ethers is ethylene glycol monomethylether or ethylene glycol monoethylether.
16. A solid electrolytic capacitor as claimed in claim 12, wherein the oxidizing agent is iron *p*-toluenesulfonate, iron dodecylbenzenesulfonate or ferric chloride.
17. A process for production of a solid electrolytic capacitor which comprises step of producing a dielectric layer of valve action metal oxide on the surface of the valve action metal, depositing a solution containing 3,4-ethylenedioxythiophene, one or more solvent selected from dihydric alcohol, trihydric alcohol and dihydric alcohol derivatives and an oxidizing agent on the dielectric layer of oxide and heating the resultant for facilitating the polymerization reaction to form a polyethylenedioxythiophene as an electrolyte layer on the dielectric layer of oxide.
18. A process as claimed in claim 17, wherein the derivatives of dihydric alcohol is dihydric alcohol ethers, esters of dihydric alcohol or esters of dihydric alcohol ethers.
19. A process as claimed in claim 17, wherein the dihydric alcohol is ethylene glycol, propylene glycol or hexylene glycol.
20. A process as claimed in claim 18, wherein the dihydric alcohol ethers is ethylene glycol monomethylether or ethylene glycol monoethylether.
21. A process as claimed in claim 17, wherein the oxidizing agent is iron *p*-toluenesulfonate, iron dodecylbenzenesulfonate or ferric chloride.

FIG. 1

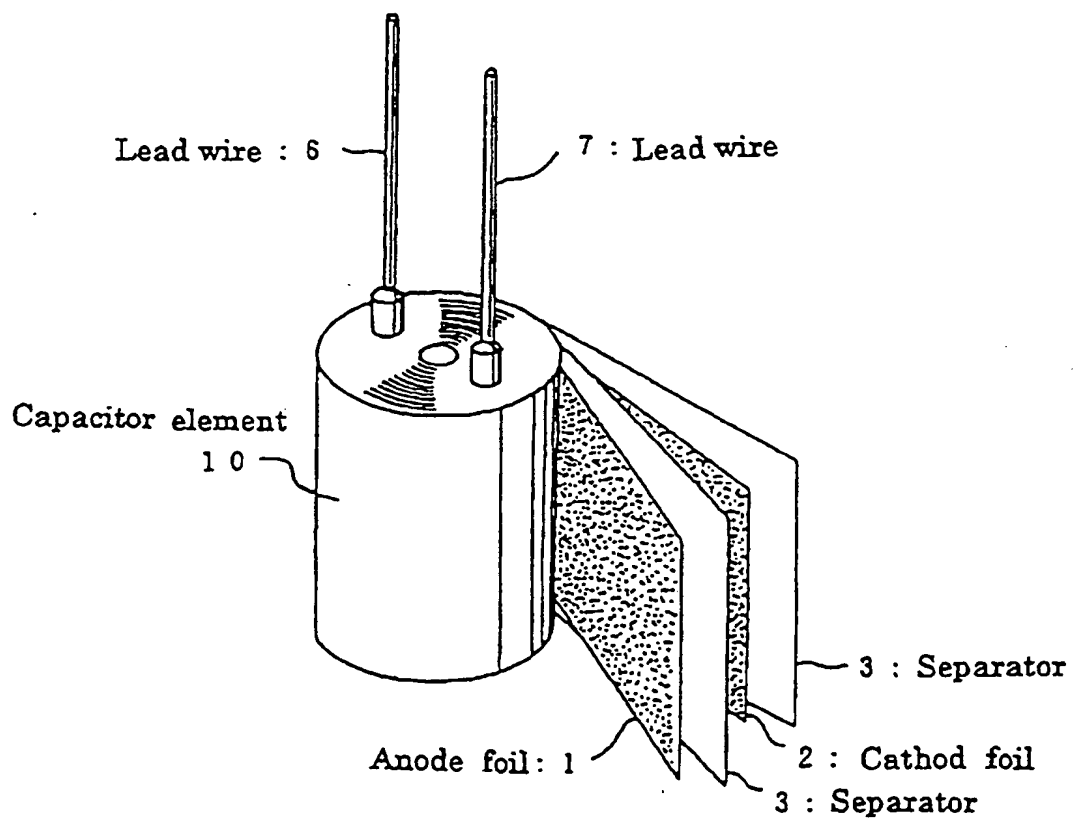
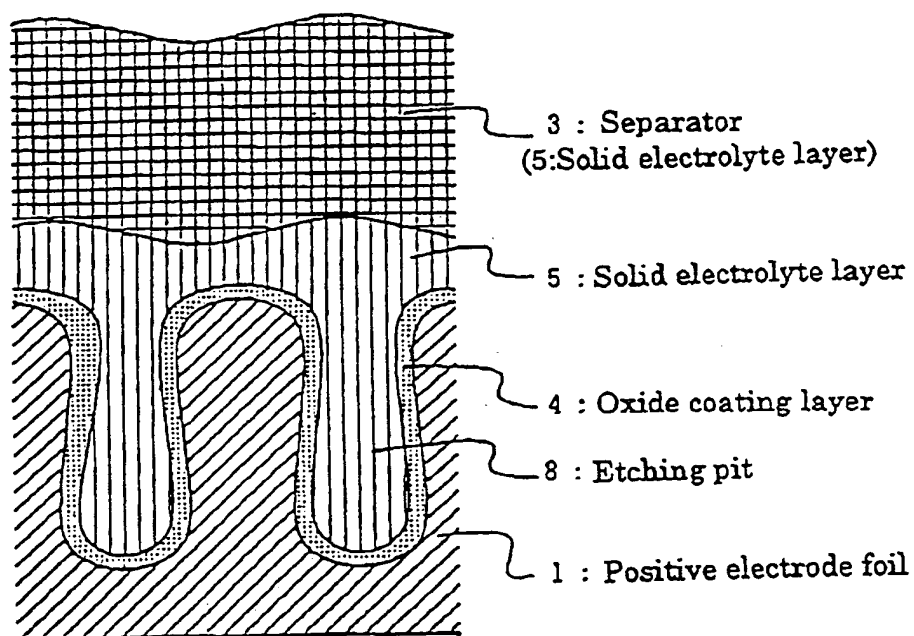
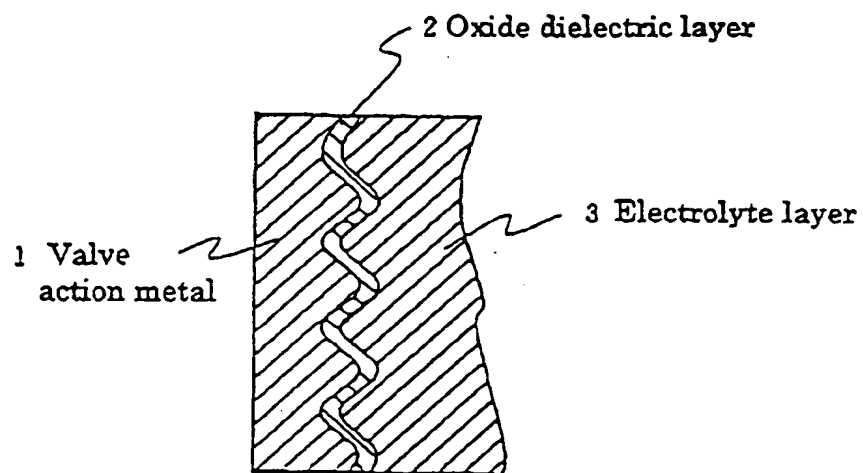


FIG. 2



F I G. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl <sup>6</sup> H01G9/028 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> H01G9/028 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Kokai Jitsuyo shinan Koho 1971 - 1997 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-15611, A (Bayer AG.), January 19, 1990 (19. 01. 90) & EP, 340512, A2 & DE, 3814730, A1 & US, 4910645, A	1 - 21
A	JP, 2-186616, A (Nippon Chemi-Con Corp.) July 20, 1990 (20. 07. 90) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 2-288215, A (Kao Corp.), November 28, 1990 (28. 11. 90) (Family: none)	16, 21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 20, 1997 (20. 06. 97)		Date of mailing of the international search report July 1, 1997 (01. 07. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

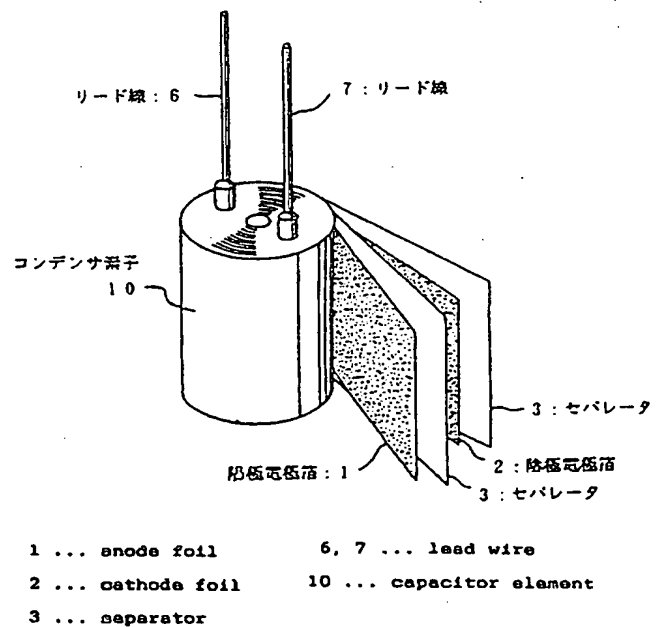
<p>(51) 国際特許分類 H01G 9/028</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/41577</p> <p>(43) 国際公開日 1997年11月6日(06.11.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01114</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月31日(31.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/131374 1996年4月26日(26.04.96) JP 特願平8/153013 1996年5月24日(24.05.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION)[JP/JP] 〒198 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 畑中 一裕(HATANAKA, Kazuhiro)[JP/JP] 金子敦子(KANEKO, Atsuko)[JP/JP] 〒198 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浜田治雄(HAMADA, Haruo) 〒107 東京都港区北青山3丁目3番7号 第1青山ビル2階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: SOLID ELECTROLYTE CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(54)発明の名称 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) Abstract

Dense and uniform solid electrolyte layers made of conductive polymer are formed in a winding type capacitor to obtain a large capacitance solid electrolyte capacitor having excellent electrical characteristics. An anode foil (1) and a cathode foil (2) are wound with separators (3) therebetween to form a capacitor element (10) which is impregnated with mixture solution made of 3,4-ethylene dioxythiophene and an oxidizing agent. The mixture solution permeates into the inside of the capacitor element (10). By gentle polymerization reaction between 3,4-ethylene dioxythiophene and the oxidizing agent in the process of permeation. After the permeation, polyethylene dioxythiophene layers, i.e. solid electrolyte layers, are formed in the capacitor element (10). Further, a low impedance solid electrolyte capacitor in which the electrolyte layers are well formed can be provided. 3,4-Ethylene dioxythiophene is polymerized by the oxidizing agent in a solvent consisting of one or two among secondary alcohol, tertiary alcohol and delivertive of secondary alcohol. By this process, the polymerization reaction can be maintained in a satisfactory state, and accelerated. Thus, polyethylene dioxythiophene electrolyte layers having a high degree of polymerization and a high conductivity is provided.



(57) 要約

巻回型のコンデンサ素子の内部に、緻密で均一な導電性高分子からなる固体電解質層を生成し、電気的特性に優れかつ大容量の固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供する。陽極電極箔1と陰極電極箔2とを、セパレータ3を介して巻回したコンデンサ素子10に、3,4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を含浸することにより、コンデンサ素子10の内部にまでこの混合溶液が浸透し、その浸透する過程及び浸透後に起きる3,4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤との穏やかな重合反応でポリエチレンジオキシチオフエン、すなわち固体電解質層をコンデンサ素子10の内部においても生成する。更に、電解質層が良好に形成された、低インピーダンスの固体電解コンデンサを提供する。3,4-エチレンジオキシチオフエンを、第二級アルコール、第三級アルコール、第二級アルコールの誘導体のうちから選択した1種又は2種以上からなる溶媒中で酸化剤により重合反応させる。そのことによって、重合反応が良好な状態で保持され、速やかに反応が促進し、重合度の高い、導電性の良い、酸化物誘電体層との接着性の良好なポリ-エチレンジオキシチオフエンが電解質層として形成される。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパブリック第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TH	タイ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KR	韓国	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KZ	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LR	スリランカ	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK		SE	スウェーデン		



1  
明 細 書

## 固体電解コンデンサ及びその製造方法

### 技術分野

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法にかかり、特に導電性高分子を電解質に用いた固体電解コンデンサ及びインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサに関する。

### 背景技術

電解コンデンサは、タンタル、アルミニウム等の弁作用金属からなるとともに微細孔やエッチングビットを備える陽極電極の表面に、誘電体となる酸化皮膜層を形成し、この酸化皮膜層から電極を引き出した構成からなる。

そして、酸化皮膜層からの電極の引出しは、導電性を有する電解質層により行っている。したがって、電解コンデンサにおいては電解質層が真の陰極を担うことになる。例えば、アルミニウム電解コンデンサでは、液状の電解質を真の電極として用い、陰極電極はこの液状電解質と外部端子との電氣的な接続を担っているにすぎない。

真の陰極として機能する電解質層は、酸化皮膜層との密着性、緻密性、均一性などが求められる。特に、陽極電極の微細孔やエッチングビットの内部における密着性が電氣的な特性に大きな影響を及ぼしており、従来数々の電解質層が提案されている。

固体電解コンデンサは、イオン伝導であるために高周波領域でのインピーダンス特性に欠ける液状の電解質の代わりに導電性を有する固体の電解質を用いるもので、なかでも二酸化マンガンや7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）錯体が知られている。

二酸化マンガнанなる固体電解質層は、硝酸マンガナン水溶液に、タングタルの焼結体からなる陽極素子を浸漬し、300℃～400℃前後の温度で熱分解して生成している。このような固体電解質層を用いたコンデンサでは、硝酸マンガナンの熱分解の際に酸化皮膜層が破損し易く、そのため漏れ電流が大きくなる傾向が見られ、また二酸化マンガナン自体の比抵抗も高いためにインピーダンス特性において充分満足できる特性を得ることは困難であった。

また熱処理によるリード線の損傷もあり、後工程として接続用の外部端子を別途設ける必要があった。

T C N Q 錯体を用いた固体電解コンデンサとしては、特開昭58-191414号公報に記載されたものなどが知られており、T C N Q 錯体を熱溶融して陽極電極に浸漬、塗布して固体電解質層を形成している。このT C N Q 錯体は、導電性が高く、周波数特性や温度特性において良好な結果を得ることができる。

しかし、T C N Q 錯体は溶融したのち短時間で絶縁体に移行する性質があるため、コンデンサの製造過程における温度管理が困難であるほか、T C N Q 錯体自体が耐熱性に欠けるため、プリント基板に実装する際の半田熱により著しい特性変動が見られる。

これら二酸化マンガナンやT C N Q 錯体の持つ不都合を解決するため、ポリピロール等の導電性高分子を固体電解質層として用いることが試みられている。

ポリピロールに代表される導電性高分子は、主に化学的酸化重合法（化学重合）や電解酸化重合法（電解重合）により生成されるが、化学的酸化重合法では、強度の強い皮膜を緻密に生成することは困難であった。

一方、電解酸化重合法では、皮膜を生成する対象物に電圧を印加する必要があるため、そのため表面に絶縁体である酸化皮膜層が形成された電解コンデンサ用の陽極電極に適用することは困難で、酸化皮膜層の表面に、予め導電性のプレコート層、例えば酸化剤を用いて化学重合した導電性高分子

膜をプレコート層とし、その後このプレコート層を電極として電解重合による電解質層を形成する方法などが提案されている（特開昭63-173313号公報、特開昭63-158829号公報：二酸化マンガンをプレコート層とする）。

しかし、予めプレコート層を形成するため製造工程が煩雑となるほか、電解重合では、陽極電極の被皮膜面に配置した重合用の外部電極の近傍から固体電解質層が生成されるため、広範囲にわたって均一な厚さの導電性高分子膜を連続的に生成することは非常に困難であった。

そこで、箔状の陽極電極及び陰極電極を、セパレータを介して巻き取って、いわゆる巻回型のコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にビロール等のモノマー溶液と酸化剤を浸漬して化学重合のみにより生成した導電性高分子膜からなる電解質層を形成することを試みた。

このような巻回型のコンデンサ素子は、アルミニウム電解コンデンサにおいて周知であるが、導電性高分子層をセパレータで保持することで電解重合の煩雑さを回避するとともに、併せて表面積の大きい箔状の電極により容量を拡大させることが期待された。

更に、巻回型のコンデンサ素子を用いることで、両極の電極とセパレータが一定の緊締力で保持され、両極の電極と電解質層との密着性に貢献することが期待された。

しかし、モノマー溶液と酸化剤とを混合した混合溶液をコンデンサ素子に含浸したところ、コンデンサ素子の内部にまで固体電解質層が形成されておらず、期待された電気的特性を得ることはできないことが判明した。

そこで、モノマー溶液と酸化剤を別々に含浸したり、反応の際の溶液の重合温度を低くしたところ、ある程度良好な電気的特性が得られたが、耐圧特性だけは不十分であるという問題点があった。

その原因は、これらの手段によっても、コンデンサ素子の端面付近に生成された固体電解質層がそれ以降の溶液の浸透を妨害してその内部にまで十分な溶液が浸透しておらず、結果として緻密で均一な固体電解質層を

形成するには至っていないことが原因と考えられた。

また、低温で化学重合をする場合、厳重な温度制御が必要であるほか、製造装置が複雑になり、結果として製品コストが高くなってしまう問題点もあった。

一方で、各種の導電性高分子について検討を重ねたところ、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン(PEDT)に着目した(特開平2-15611号公報)。

一方、近年、電子機器のデジタル化、高周波化に伴って、コンデンサも小型大容量で高周波領域でのインピーダンスの低いものが要求されている。

これらの要求に対しては、従来より二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサが用いられてきた。しかし、この固体電解コンデンサの電解質である二酸化マンガンは硝酸マンガンの熱分解により形成されているが、形成された二酸化マンガンの導電率は高く、この二酸化マンガンを用いた固体電解コンデンサでは、近年の高周波領域で要求されるインピーダンス特性に対しては、対応できなくなっている。

そこで、これに対応すべく、高導電率を有する有機半導体を固体電解質とする方法が試みられている。

例えば、特開昭58-17609号公報記載のTCNQ錯体を固体電解質として用いた固体電解コンデンサ、特開昭60-37114号公報記載のポリピロールを固体電解質として用いた固体電解コンデンサが知られている。しかしながら、TCNQは耐熱性に劣り、ポリピロールは耐電圧性に劣るという電解コンデンサとして、大きな欠点を有している。

そこで、特開平2-15611号公報、特開平3-114213号公報に記載されているように、インピーダンス特性に優れ、耐熱性、耐電圧性も良好なポリチオフェンを固体電解質とする固体電解コンデンサが開発された。

しかしながら、ポリチオフェンを用いて、固体電解コンデンサを製造してみると、電解質層のはがれが見られ、 $\tan \delta$ やESR特性も良好なものが得られないということが判明した。

本発明は、ポリエチレンジオキシチオフェンの重合反応速度が緩やかなことに着目し、巻回型のコンデンサ素子の内部に、緻密で均一な導電性高分子からなる固体電解質層を生成し、電気的特性に優れかつ大容量の固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することを課題としている。

更に、本発明は、チオフェンの重合反応において、溶媒が蒸発しつつ流動しながら反応が進んでいる現象が見られたことから、溶媒による重合反応への影響に着目したもので、電解質層が良好に酸化皮膜に密着、形成した、 $\tan \delta$ 、ESRに優れる低インピーダンスの固体電解コンデンサを提供することをその目的とする。

#### 発明の開示

本発明の固体電解コンデンサでは、3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーからなるセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸し、セパレータに浸透した前記混合溶液中の重合反応により生成したポリエチレンジオキシチオフェンを電解質層としてセパレータで保持している。

そして、酸化剤は、エチレングリコールに溶解したp-トルエンスルホン酸第二鉄を用いている。

また、この固体電解コンデンサにおいて、ガラスペーパーに代えてガラスペーパーに紙を混抄したセパレータを用いることができる。このとき、紙の混抄率が80%以下のセパレータが好適である。

そしてこのような固体電解コンデンサを製造するために、3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーまたはガラスペーパーと紙を混抄したセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸し、セパレータに浸透し

た前記混合溶液中の重合反応によりポリエチレンジオキシチオフエンを生成する。

更に、3，4－エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーまたはガラスペーパーと紙を混抄したセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸したのち25℃ないし100℃で15時間ないし2時間、好適には50℃で4時間放置する工程を所定回数繰り返してポリエチレンジオキシチオフエンを生成する。

また、3，4－エチレンジオキシチオフエンと酸化剤の配合比が1：3ないし1：15の範囲が好適である。

このように、本発明では、陽極電極箔と陰極電極箔とを、上記セパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、3，4－エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を含浸することにより、コンデンサ素子の内部にまでこの混合溶液が浸透し、その浸透する過程及び浸透後に起きる3，4－エチレンジオキシチオフエンと酸化剤との穏やかな重合反応でポリエチレンジオキシチオフエン、すなわち固体電解質層をコンデンサ素子の内部においても生成させ、また固体電解質層を、その生成過程からセパレータで保持した状態で固体電解質層を形成している。

更に、本発明は、弁作用金属の表面に、その弁作用金属の酸化物誘電体層と、導電性高分子からなる電解質層とを順次設けた固体電解コンデンサであって、前記導電性高分子層からなる電解質層が、3，4－エチレンジオキシチオフエンを二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体のうちから選択した1種又は2種以上からなる溶媒中で酸化剤により重合反応させることによって形成した、ポリ－エチレンジオキシチオフエンであることを特徴としている。

また、その製造方法として、弁作用金属の表面に、その弁作用金属の酸化物誘電体層を設ける工程と、3，4－エチレンジオキシチオフエンと、二価ア

ルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体のうちから選択した 1 種もしくは 2 種以上からなる溶媒と酸化剤の溶液を、酸化物誘電体層に付着させる工程と、その後に加熱によって重合反応を促進させてポリ－エチレンジオキシチオフェンを電解質層として酸化物誘電体上に付着、形成する工程を有することを特徴としている。

これらの溶媒は、重合反応中で挙動が安定しており、重合反応中の溶液が良好な状態に保持されつつ、反応が速やかに促進し、重合度の高い、導電性の良い、酸化物誘電体層との接着性の良好な電解質層が形成されるので、電解質層が良好に酸化皮膜に密着、形成された、 $\tan \delta$ 、ESR に優れる低インピーダンスの固体電解コンデンサが得られる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明で用いるコンデンサ素子の分解斜視図である。

第 2 図は、本発明で用いる陽極電極箔の部分拡大図である。

第 3 図は、本発明の固体電解コンデンサの構成を示す概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

次いで、本発明の実施の形態を図面を用いて説明する。

図 1 は、本発明の固体電解コンデンサで、アルミニウム等の弁作用金属からなり表面に酸化皮膜層が形成された陽極電極箔 1 と、陰極電極箔 2 とを、ガラスペーパーもしくはガラスペーパーと紙を混抄したセパレータ 3 を介して巻回してコンデンサ素子を形成する。そして、このコンデンサ素子に 3, 4－エチレンジオキシチオフェンと酸化剤とを混合した混合溶液を含浸してセパレータ 3 に浸透した前記混合溶液中の重合反応により生成したポリエチレンジオキシチオフェンを固体電解質層 5 としてセパレータ 3 で保持している。

陽極電極箔 1 は、アルミニウム等の弁作用金属からなり、図 2 に示すように、その表面を、塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理によ

り粗面化して多数のエッチングビット 8 を形成している。更にこの陽極電極箔 1 の表面には、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層 4 を形成している。

陰極電極箔 2 は、陽極電極箔 1 と同様にアルミニウム等からなり、表面にエッチング処理のみが施されているものを用いる。

陽極電極箔 1 及び陰極電極箔 2 にはそれぞれの電極を外部に接続するためのリード線 6、7 が、ステッチ、超音波溶接等の公知の手段により接続されている。このリード線 6、7 は、アルミニウム等からなり、陽極電極箔 1、陰極電極箔 2 との接続部と外部との電氣的な接続を担う外部接続部からなり、巻回したコンデンサ素子 10 の端面から導出される。

セパレータ 3 は、ガラスペーパーもしくはガラスペーパーと、マニラ紙、クラフト紙等の紙とを混抄しており、混抄したセパレータを用いる場合、その単位面積当たりの重量における混抄率は、紙が 80% 以下であることが望ましい。またセパレータ 3 の厚さは任意でよいが、厚いセパレータを用いる場合は巻回されるコンデンサ素子 10 の径寸法も大きくなるため、80  $\mu$ m ないし 200  $\mu$ m のものを用いている。なお、ガラスセパレータまたはガラスペーパーと紙との混抄したセパレータ 3 を用いる理由は、コンデンサ素子 10 に含浸する混合溶液中の酸化剤とセパレータ 3 との酸化反応を抑制して酸化剤の酸化能力を維持するためと、混合溶液の浸透性を良好にするためである。

コンデンサ素子 10 は、上記の陽極電極箔 1 と陰極電極箔 2 とを、セパレータ 3 を間に挟むようにして巻き取って形成している。両極電極箔 1、2 の寸法は、製造する固体電解コンデンサの仕様に依じて任意であり、セパレータ 3 も両極電極箔 1、2 の寸法に依じてこれよりやや大きい幅寸法のものを用いればよい。

3、4-エチレンジオキシチオフエンは、特開平 2-15611 号公報等により開示された公知の製法により得ることができる。また、酸化剤は、エチレングリコールに溶解した p-トルエンスルホン酸第二鉄を用いている。この酸



化剤におけるエチレングリコールとp-トルエンスルホン酸第二鉄の比率は任意でよいが、本発明では1 : 1のものをを用いている。この酸化剤と3, 4-エチレンジオキシチオフエンとの配合比は1 : 3ないし1 : 15の範囲が好適である。

コンデンサ素子10に、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を含浸する方法としては、公知の手段、例えば減圧含浸法、加圧含浸法等用いることができる。

次に、発明における固体電解コンデンサの製造方法と、それによって得られる固体電解コンデンサについて具体的に説明する。

#### (実施例1)

陽極電極箔1及び陰極電極箔2は、弁作用金属、例えばアルミニウム、タンタルからなり、その表面には予めエッチング処理が施されて表面積が拡大されている。陽極電極箔1については、更に化成処理が施され、表面に酸化アルミニウムからなる酸化皮膜層4が形成されている。

この陽極電極箔1及び陰極電極箔2を、厚さ80～200 $\mu$ mのガラスベーパーからなるセパレータ3を介して巻回し、コンデンサ素子10を得る。

この実施例において、コンデンサ素子10は、径寸法が4 $\phi$ 、縦寸法が7mmのものをを用いている。なお、コンデンサ素子10の陽極電極箔1、陰極電極箔2にはそれぞれリード線6、7が電氣的に接続され、コンデンサ素子10の端面から突出している。

以上のような構成からなるコンデンサ素子10に、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤との混合液を含浸する。酸化剤は、エチレングリコールに溶解したp-トルエンスルホン酸第二鉄を用い、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤との配合比は、1 : 3～1 : 15の範囲が好適である。

含浸は、一定量の前記混合溶液を貯溜した含浸槽にコンデンサ素子10を浸漬し、必要に応じて減圧する。

次いで、混合溶液を含浸したコンデンサ素子 10 を含浸槽から引き上げ、25℃ないし100℃の重合温度で、15時間ないし2時間放置して重合反応によるポリエチレンジオキシチオフェンすなわち固体電解質層 5 を生成させる。

この重合温度及び放置時間の範囲は、それぞれ重合温度が高くなると製造された固体電解コンデンサの電気的特性のうち、静電容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンス特性が良くなるものの、漏れ電流特性が悪くなる傾向が見られることから、製造するコンデンサ素子 10 の仕様に応じて前記の範囲内で任意に変更することができる。なお、25℃の重合温度で15時間程度、50℃で4時間程度、100℃では2時間程度放置するのが適当であり、50℃の温度下で4時間放置するのが固体電解質層 5 の被覆状態と工程時間との兼ね合いで最適であった。

ついで、コンデンサ素子を、水、有機溶媒等を用いて120分程度洗浄するとともに100℃ないし180℃で30分程度乾燥させ、その後、常温において、陽極電極箔 1 の耐電圧の40%ないし60%程度の電圧を印加するいわゆるエージング工程を経て一連の固体電解質層 5 の生成工程は終了する。

なお、以上の固体電解質層 5 の生成工程は、必要に応じて複数回繰り返してもよい。

このようにして陽極電極箔 1 と陰極電極箔 2 との間に介在したセパレータ 3 に固体電解質層 5 が形成されたコンデンサ素子 10 は、例えばその外周に外装樹脂を被覆して固体電解コンデンサを形成する。

#### (実施例 2)

前述の実施例 1 と同様に製作したコンデンサ素子 10 であって、セパレータ 3 としてガラスペーパーと紙を混抄したものをを用いた。紙としては、マニラ紙、クラフト紙等から選択できるが、この実施例ではマニラ紙を用いた。そして、単位面積当たりの重量における混抄率は、紙が80%以下とし、80 $\mu\text{m}$ ないし200 $\mu\text{m}$ のものをを用いた。

次に、上記実施例 1 による固体電解コンデンサと従来の固体電解コンデンサとの電気的な特性について比較する。

比較例として、実施例 1 と同じ構成からなるコンデンサ素子を用い、これに、（比較例 1）ピロールからなるモノマー溶液と酸化剤を常温においてコンデンサ素子に含浸して固体電解質層を形成した。（比較例 2）ピロールからなるモノマー溶液と酸化剤を  $-10^{\circ}\text{C}$  程度の低温においてコンデンサ素子に含浸して固体電解質層を形成した。

それぞれ各 10 個の試料を製造し、それぞれの初期特性の平均値を測定した。

表 1 にその結果を示す。

	静電容量 120Hz ( $\mu\text{F}$ )	$\tan\delta$ 120Hz (%)	ESR 100Khz ( $\text{m}\Omega$ )	漏れ電流 10V ( $\mu\text{A}$ )	耐電圧 (B.D.V)
比較例 1	7.5	11.3	180	83.0	10.0
比較例 2	10.5	2.5	50	0.5	18.0
実施例 1	10.0	2.3	50	0.1	30.0

この結果から明らかなように、実施例 1 による固体電解コンデンサは、低温域でポリピロールを生成した比較例 2 と比較しても静電容量、 $\tan\delta$  等において同等であり、耐電圧特性においては優れた特性を示している。

次に、上記実施例 2 による固体電解コンデンサと、比較例として、実施例 2 と同様の製造方法によりポリエチレンジオキシチオフェンからなる固体電解質層を生成した固体電解コンデンサであって、（比較例 3）セパレータとしてマニラ紙を用いたもの、（比較例 4）セパレータとしてマニラ紙を約  $350^{\circ}\text{C}$  ないし  $400^{\circ}\text{C}$  で炭化した炭化紙をもちいたものとを比較する。

先の比較と同様に試料各 10 個を製造し、それぞれの初期特性の平均値を測定した。

表 2 にその結果を示す。

	静電容量 120Hz ( $\mu$ F)	$\tan \delta$ 120Hz (%)	ESR 100Khz (m $\Omega$ )	漏れ電流 10V ( $\mu$ A)
比較例 3	9.3	2.5	550	5.5
比較例 4	10.0	6.3	1050	10.3
実施例 2	10.0	2.3	50	0.1

この結果からも明らかなように、通常のマニラ紙を用いた比較例 3 では、コンデンサ素子に含浸する混合溶液中の酸化剤と酸化反応が起こり、酸化剤の酸化能力を低下するため、結果として陽極電極箔の酸化皮膜層との密着性が悪く、静電容量やインピーダンス特性において所望の特性を得ることができなくなる。また、炭化したセパータを用いた場合は、インピーダンス特性の他に漏れ電流特性において著しく劣っている。

本発明の電解コンデンサは、図 3 に示すように、弁作用金属 1 の表面に、その弁作用金属 1 の酸化物誘電体層 2 を形成し、酸化物誘電体層 2 の上に、3，4-エチレンジオキシチオフエンと、二価アルコール又は三価アルコールからなる溶媒と酸化剤の溶液を付着した後、加熱して重合させ、ポリ-エチレンジオキシチオフエンを電解質層 3 として形成することによって得られる。

弁作用金属 1 としては、例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン及びこれらを基質とする合金等、弁作用金属 1 を有する金属がいずれも使用できる。

酸化物誘電体層 2 は、公知の方法を用いて設けることができる。例えば、タンタル粉末の焼結体を用いる場合であれば、タンタル焼結体をリン酸水

溶液中で陽極酸化して、多孔質体である焼結体の表面に酸化タンタルからなる酸化物誘電体層 2 を形成することができる。また、アルミニウム箔を用いる場合であれば、アルミニウム箔の表面を電気化学的にエッチングし、さらにホウ酸等の水溶液中で化成して、弁作用金属 1 であるアルミニウム箔上にアルミニウムの酸化物誘電体層 2 を形成することができる。

また、コンデンサの形態としては、巻回型アルミニウム電解コンデンサ、焼結型タンタル電解コンデンサ、積層型アルミニウム電解コンデンサ等、巻回型、焼結型、積層型等のいずれの形態のコンデンサにも適応することができる。

本発明に使用する溶媒に用いる二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ビナコール、ヒドロベンゾイン、ベンズビナコール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられる。また、三価アルコールとしては、グリセリン、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

これらの中では、特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、が好適である。

また、二価アルコールの誘導体としては、二価アルコールエーテル類、二価アルコールのエステル類及び二価アルコールエーテルのエステル類が挙げられる。二価アルコールエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。二価アルコールのエステル類としては、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテートなどが挙げ

られる。二価アルコールエーテルのエステル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

この中では、特に、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルが好適である。

なお、以上の溶媒については、二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールエーテル類、二価アルコールのエステル類、二価アルコールエーテルのエステル類及びその以外の二価アルコールの誘導体のそれぞれから選択した2種以上からなる混合溶媒や、例えば二価アルコールから選択した2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。

酸化剤としては、例えば、塩化第二鉄、過塩素酸第二鉄、及び有機基を有する無機酸の第二鉄としてp-トルエンスルホン酸第二鉄、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄など、さらには、過酸化水素、重クロム酸カリウム、アルカリ金属過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、アルカリ金属過ほう酸塩、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸、ヨウ素酸及びテトラフルオロほう酸銅などが挙げられる。

特に、p-トルエンスルホン酸第二鉄、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄、塩化第二鉄が好適である。

以上に述べたように本発明の方法によって製造された固体電解コンデンサにおいては、3, 4-エチレンジオキシーチオフエンと、二価アルコール、三価アルコール、又は二価アルコールの誘導体からなる溶媒及び酸化剤の溶液を付着し、この溶液中で加熱によって、モノマーである3, 4-エチレンジオキシーチオフエンの重合反応を促進させて、3, 4-エチレンジオキシーチオフエンの重合体であるポリ-エチレンジオキシーチオフエンを電解質層3として形成する。

この際に、二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体を溶媒として用いると、重合反応中に良好な状態が保持されつつ、反応が速やかに

促進し、重合度の高い、導電性の良い、酸化物誘電体層 2 との接着性の良好な電解質層 3 が形成され、 $\tan \delta$ 、ESR が良好な電解コンデンサが得られる。

特に、焼結型タンタル電解コンデンサの外部に形成された電解質層 3 はタンタル焼結体への密着性も成膜性も良好である。つまり、モノマーと酸化剤と溶媒の溶液がタンタル電解コンデンサの焼結体の多孔質部分に十分に浸透して、酸化物誘電体層 2 に付着し、加熱、重合中も良好な重合状態が保持され、速やかに重合反応が促進し良好な電解質層 3 を形成することができる。

#### (実施例 3)

タンタル粉末を加圧成型しタンタルリードを植立させた後、高温で真空焼結した  $1.9 \text{ mm} \times 2.4 \text{ mm}$  の陽極体を、リン酸水溶液中で化成電圧  $61 \text{ V}$  を印加して陽極酸化し、タンタルの酸化皮膜を形成した。次に、3, 4-エチレンジオキシチオフェン  $8 \text{ g}$ 、p-トルエンスルホン酸第二鉄  $22 \text{ g}$  及びエチレングリコール  $22 \text{ g}$  を室温で混合し、この溶液中に浸漬して酸化皮膜上に溶液を付着させた後、 $80^\circ\text{C}$ 、30 分、加熱して重合反応を促進させ、酸化皮膜上にポリ-エチレンジオキシチオフェンを形成した。次に陰極導電層として公知の手段によりカボーン層、銀ペースト層を順次形成する。銀ペースト層を形成後、銀ペースト層に導電性ペーストで陽極リード線を固着する。その後、エポキシレジンでトランスファモールドしてエポキシ樹脂の外装を形成し、タンタル電解コンデンサを作成した。

#### (実施例 4)

また、上記実施例において、エチレングリコールをエチレングリコールモノメチルエーテルにかえて、同様に焼結型タンタル電解コンデンサを作成した。

#### (比較例 5)

また、上記実施例において、エチレングリコールをブタノールにかえて、同様に焼結型タンタル電解コンデンサを作成した。

実施例 3～4 及び比較例 5 で作製した固体電解コンデンサの特性を表 3 に示す。

	静電容量 ( $\mu\text{F}$ ) (120 Hz)	$\tan\delta$ (120 Hz)	ESR ( $\Omega$ ) (100 kHz)
実施例 3	1.17	0.011	0.395
実施例 4	1.08	0.013	0.356
比較例 5	1.13	0.015	1.015

アルミニウム箔の表面を電気化学にエッチング処理した後、ホウ酸の水溶液中で化成電圧 58 V を印加して、アルミニウムエッチング箔の表面に酸化皮膜を形成し、アルミニウム化成箔を得た。このアルミニウム化成箔を陽極とし、エッチング処理した箔を陰極として、セバレータを挟んで巻回し、電解コンデンサ素子を作成した。次に、3, 4-エチレンジオキシーチオフエン 8 g、p-トルエンスルホン酸第二鉄 22 g 及びエチレングリコール 22 g を室温で混合し、この溶液中に電解コンデンサ素子を浸漬してセバレータに溶液を付着させた後、80℃、30分、加熱して重合反応を促進させ、酸化皮膜上にポリ-エチレンジオキシーチオフエンを形成した。次いで、この素子にエポキシレジンをトランスファモールドしてエポキシ樹脂の外装を形成し、巻回型アルミニウム電解コンデンサを作成した。

(比較例 6)

また、上記実施例において、エチレングリコールをブタノールにかえて、同様に巻回型アルミニウム電解コンデンサを作成した。

実施例 5 及び比較例 6 で作製した固体電解コンデンサの特性を表 4 に示す。



	静電容量 ( $\mu\text{F}$ ) (120Hz)	$\tan\delta$ (120Hz)	ESR ( $\Omega$ ) (100kHz)
実施例 5	10.8	0.011	0.025
比較例 6	10.4	0.025	0.171

表 3、表 4 でわかるように、重合の際の 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤の溶媒にエチレングリコールやエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた場合は、焼結型タンタル電解コンデンサにおいても、巻回型アルミニウム電解コンデンサにおいても、ブタノールを用いた場合より、 $\tan\delta$ 、ESR とともに低く、低インピーダンスの固体電解コンデンサを得ることができる。また、焼結型タンタル電解コンデンサにおいては、タンタル焼結体外部に形成された電解質層はタンタル焼結体に非常に良好に密着しており、成膜性も良好であり、本発明によれば、良好な電解質層が形成されることが判る。

#### 産業上の利用可の可能性

本発明では、陽極電極箔と陰極電極箔とを、上記セパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を含浸することにより、コンデンサ素子の内部にまでこの混合溶液が浸透する。

そして、その浸透する過程及び浸透後に起きる 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤との穏やかな重合反応でポリエチレンジオキシチオフエン、すなわち固体電解質層をコンデンサ素子の内部においても生成させ、また固体電解質層を、その生成過程からセパレータで保持している。

そのため、コンデンサ素子の内部にまで緻密で均一な固体電解質層を形成することができ、結果として固体電解コンデンサの電気的特性が向上し、特に耐電圧特性においては、ポリエチレンジオキシチオフエン自体の特性とも相俟って、従来の導電性高分子を固体電解質層に用いた固体電解コンデンサとの比較で改善が顕著である。

また、コンデンサ素子は、陽極電極箔と陰極電極箔とを、セパレータを介して一定の緊締力で巻き取っているため、陽極電極箔、陰極電極箔及びセパレータがそれぞれ一定の圧力で密着しており、セパレータによって保持された固体電解質層も結果的に一定の圧力で陽極電極箔に密着している。そのため、陽極電極箔上の酸化皮膜層と固体電解質層との密着性が向上し、所望の電気的特性を得ることが容易になる。

またセパレータにガラスペーパーまたはガラスペーパーと紙とを混抄したセパレータを用いると、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液がコンデンサ素子に浸透し易くなり、ポリエチレンジオキシチオフエンがコンデンサ素子の内部においても生成される。そのため、結果として製品特性が良好となる。

ポリエチレンジオキシチオフエンを生成する工程では、従来の二酸化マンガンのようなTCNQ錯体のよう高温域での熱処理を施すことがないため、酸化皮膜層の破損が抑制され、製品の信頼性が向上するほか、熱処理によるリード線の損傷もなく、そのまま外部接続用の端子として用いることができる。

更に、本発明によれば、二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体等を溶媒として用いることにより、重合反応中に良好な状態が保持されつつ、反応が速やかに促進し、重合度の高い、導電性の良い、酸化物誘電体層との接着性の良好な電解質層が形成されるので、ポリエチレンジオキシチオフエンの電解質層が良好に酸化皮膜に密着、形成された、 $\tan \delta$ 、ESRに優れる低インピーダンスの固体電解コンデンサが得られる。

また、これらの溶媒は沸点が比較的高いので、高温で重合反応状態を保持することができる。したがって、重合反応を速やかに進めることができ、重合工程時間を短縮することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーからなるセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸し、セパレータに浸透した前記混合溶液中の重合反応により生成したポリエチレンジオキシチオフエンを電解質層としてセパレータで保持した固体電解コンデンサ。
2. 酸化剤が、エチレングリコールに溶解したp-トルエンスルホン酸第二鉄である請求項1記載の固体電解コンデンサ。
3. 請求項1記載の固体電解コンデンサにおいて、ガラスペーパーに代えてガラスペーパーに紙を混抄したセパレータで電解質層を保持した固体電解コンデンサ。
4. 紙の混抄率が80%以下のセパレータである請求項3記載の固体電解コンデンサ。
5. 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーからなるセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸し、セパレータに浸透した前記混合溶液中の重合反応によりポリエチレンジオキシチオフエンを生成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。
6. 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーからなるセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸したのち25℃ないし100℃で15時間ないし2時間放置する工程を所定回数繰り返すことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。
7. 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを混合した混合溶媒を、コンデンサ素子に含浸したのち50℃で4時間放置することを特徴とする請求項6記載の固体電解コンデンサの製造方法。

8. 3, 4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤の配合比が1:3ないし1:15であることを特徴とする請求項5ないし請求項7記載の固体電解コンデンサの製造方法。

9. 酸化剤が、エチレングリコールに溶解したp-トルエンスルホン酸第二鉄であることを特徴とする請求項5ないし請求項8記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10. 請求項5及び請求項6記載の固体電解コンデンサの製造方法において、ガラスペーパーに代えてガラスペーパーに紙を混抄したセバレータを用いることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

11. 紙の混抄率が80%以下のセバレータであることを特徴とする請求項10記載の固体電解コンデンサの製造方法。

12. 弁作用金属の表面に、その弁作用金属の酸化物誘電体層と、導電性高分子からなる電解質層とを順次設けた固体電解コンデンサであって、前記電解質層が、二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体のうちから選択した1種もしくは2種以上からなる溶媒中で、3, 4-エチレンジオキシチオフエンを酸化剤により重合反応させることによって形成した、ポリ-エチレンジオキシチオフエンであることを特徴とする、固体電解コンデンサ。

13. 二価アルコールの誘導体が、二価アルコールエーテル類、二価アルコールのエステル類、二価アルコールエーテルのエステル類であることを特徴とする請求項12記載の固体電解コンデンサ。

14. 二価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールであることを特徴とする請求項12記載の固体電解コンデンサ。

15. 二価アルコールエーテル類がエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルであることを特徴とする請求項13記載の固体電解コンデンサ。

16. 酸化剤がp-トルエンスルホン酸第二鉄、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項12記載の固体電解コンデ

ンサ。

17. 弁作用金属の表面に、その弁作用金属の酸化物誘電体層を設ける工程と、3, 4-エチレンジオキシチオフエンと、二価アルコール、三価アルコール、二価アルコールの誘導体のうちから選択した1種もしくは2種以上からなる溶媒と酸化剤の溶液を、酸化物誘電体層に付着させる工程と、その後に加熱によって重合反応を促進させてポリ-エチレンジオキシチオフエンを電解質層として酸化物誘電体上に付着、形成する工程を有する固体電解コンデンサの製造方法。

18. 二価アルコールの誘導体が、二価アルコールエーテル類、二価アルコールのエステル類、二価アルコールエーテルのエステル類であることを特徴とする請求項17記載の固体電解コンデンサの製造方法。

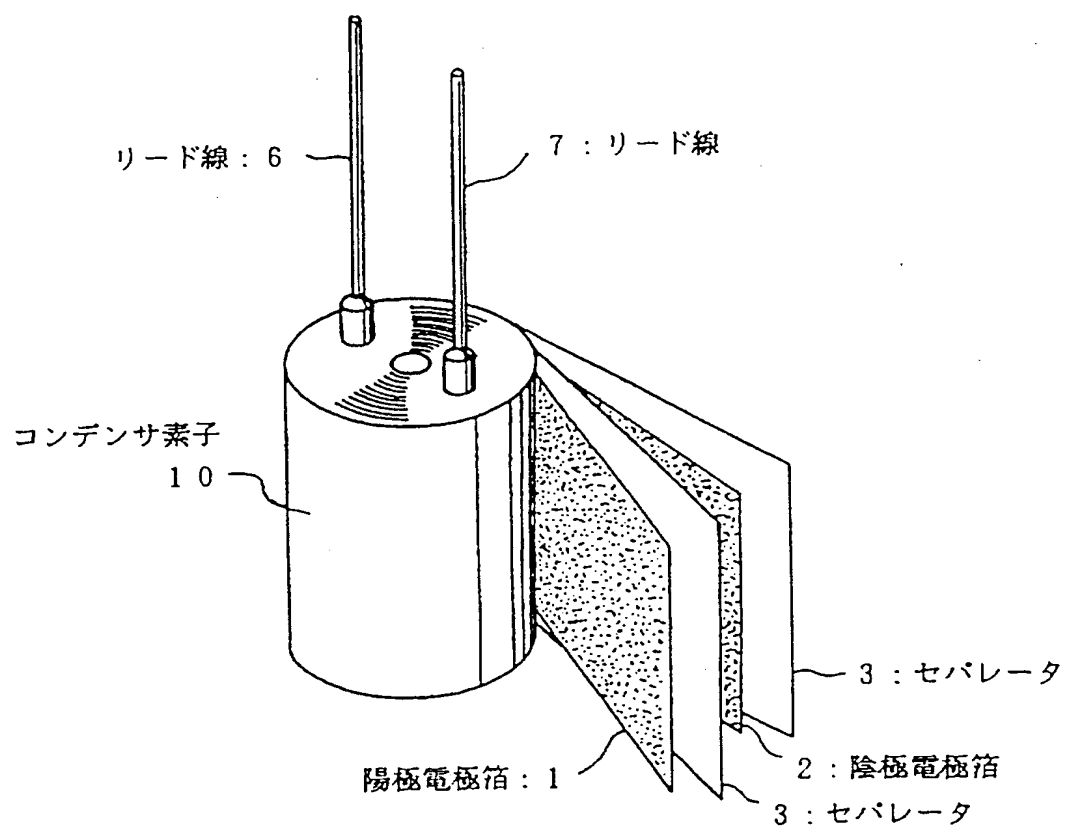
19. 二価アルコールがエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールであることを特徴とする請求項17記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20. 二価アルコールエーテル類がエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルであることを特徴とする請求項18記載の固体電解コンデンサの製造方法。

21. 酸化剤がp-トルエンスルホン酸第二鉄、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項17記載の固体電解コンデンサの製造方法。

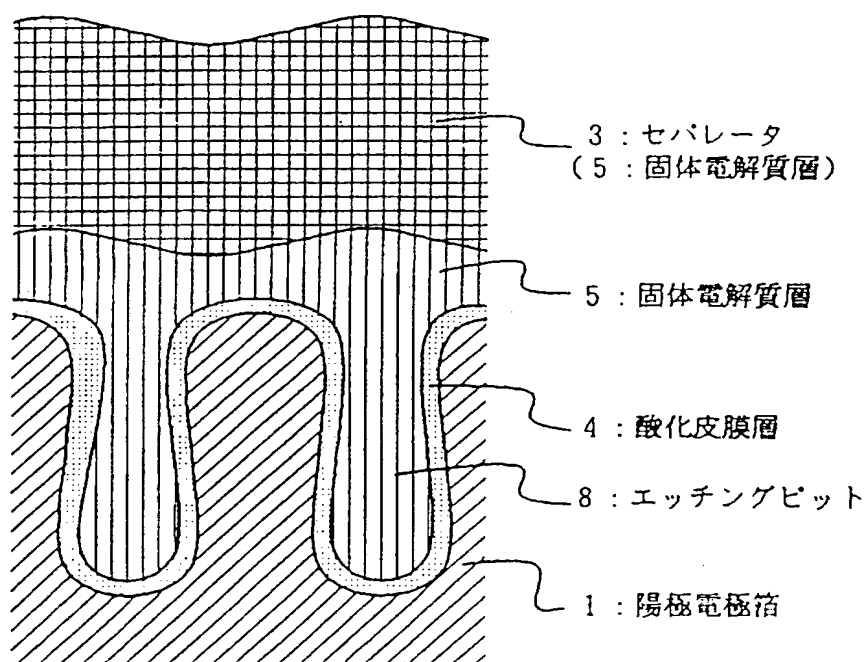
1/3

FIG. 1



2/3

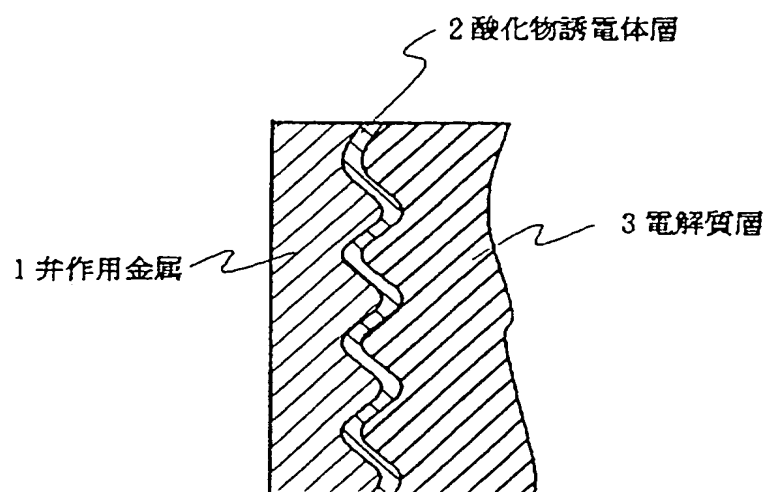
F I G. 2





3/3

FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01114

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01G9/028

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01G9/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-15611, A (Bayer AG.), January 19, 1990 (19. 01. 90) & EP, 340512, A2 & DE, 3814730, A1 & US, 4910645, A	1 - 21
A	JP, 2-186616, A (Nippon Chemi-Con Corp.) July 20, 1990 (20. 07. 90) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 2-288215, A (Kao Corp.), November 28, 1990 (28. 11. 90) (Family: none)	16, 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 20, 1997 (20. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/028

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/028

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-15611, A (バイエル・アクチェン・ゲゼルシャフト), 19. 1月. 1990 (19. 01. 90) & EP, 340512, A2 & DE, 3814730, A1 & US, 4910645, A	1-21
A	JP, 2-186616, A (日本ケミコン株式会社), 20. 7月. 1990 (20. 07. 90) (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 2-288215, A (花王株式会社), 28. 11月. 1990 (28. 11. 90) (ファミリーなし)	16. 21

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 97

国際調査報告の発送日

01.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次

-

5E

7924

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3523

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**